

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

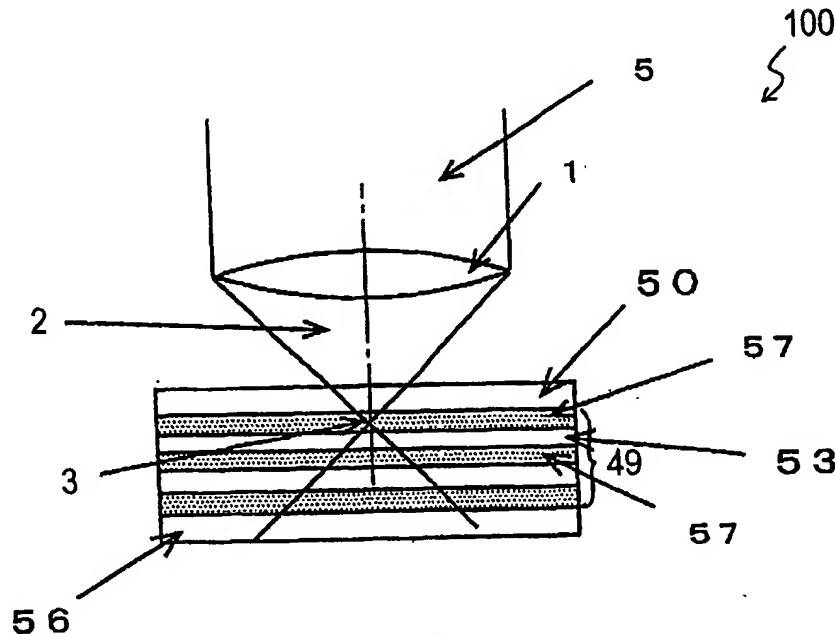
(10) 国際公開番号
WO 2004/030919 A1

- (51) 国際特許分類: B41M 5/26, G11B 7/004 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西野 清治
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011220 (NISHINO, Seiji) [JP/JP]; 〒545-0035 大阪府 大阪市
阿倍野区 北畠 2-1 1-15 Osaka (JP). 塩野 照弘
(22) 国際出願日: 2003年9月2日 (02.09.2003) (SHIONO, Teruhiro) [JP/JP]; 〒547-0012 大阪府 大阪
市平野区 長吉大反 4-2-50 Osaka (JP). 山本 博昭
(25) 国際出願の言語: 日本語 (YAMAMOTO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒666-0257 兵庫県 川
辺郡猪名川町 白金 1-9 8-8 Hyogo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-286745 2002年9月30日 (30.09.2002) JP (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒540-0038 大阪
府 大阪市 中央区 内淡路町一丁目 3番6号 片岡ビル
2階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS- 添付公開書類:
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 ー 国際調査報告書
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL INFORMATION RECORDING SUBSTRATE AND RECORDING/ REPRODUCING DEVICE USING IT

(54) 発明の名称: 光情報記録担体およびそれを用いた記録再生装置



(57) Abstract: An optical information recording substrate high in recording/reproducing sensitivity. The optical information recording substrate (100) comprises a base plate (56), and a laminate (49) formed on the base plate (56) and including at least one recording layer (57). The recording layer (57) contains polydiacetylene or merocyanine, and is amorphous.

(57) 要約: 記録/再生感度の高い光情報記録担体を提供する。光情報記録担体100は、基板56と、基板56の上に形成され、少なくとも1つの記録層57を含む積層体49とを備える。記録層57はポリ

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光情報記録担体およびそれを用いた記録再生装置

5 技術分野

本発明は、本発明は光情報記録担体、ならびに光情報記録担体に情報を記録／再生する方法および装置に関する。

背景技術

10 近年、情報量の大量化に伴って光情報記録担体（光ディスク）の高密度化が強く求められている。

光ディスクの記録密度は、記録再生光の波長（ λ ）および対物レンズの開口数（NA）に比例する。近年、 λ ：405 nmの光を出射するGa Nレーザと、NA：0.85の対物レンズとを用いることにより、直径が5インチの光ディスクの記録密度を25 G B y t e
15 eまで向上させることが可能になっている。これは、従来のDVDディスクの記録密度の約6倍である。

しかし、対物レンズの開口数（NA）を可能な限り大きくし、また、記録再生光の波長 λ を可能な限り短くできる光源を用いること
20 によって、光ディスクの記録密度を向上させるアプローチはほぼ限界に達してきた。光源から出射される光の波長が405 nmより短くなれば、光ディスクに通常用いられるディスク担体樹脂基板（ポリカーボネート基板）の光透過率は急速に低下する。光の波長が400 nmより短くなると、樹脂基板の透過率の低下に加えて、その

ような短波長の光で長時間照射されることによってディスク担体樹脂基板の組成分解が生じ、その結果、光透過率がさらに低下するという問題がある。

5 一方、対物レンズのNAが増大するにつれて、対物レンズの作動距離(WD)が小さくなる。WDが小さくなれば、対物レンズがディスクと衝突しやすくなる。また、WDが小さいと、十分な厚さを有する保護層を記録層の上に形成できなくなる。例えば、NAを上記の値(0.85)より大きくすると、WDが小さくなるので、ディスクのチルトマージンも考慮すると、保護層の厚さは100 μ m
10 以下になってしまう。保護層の厚さが100 μ m以下になると、ディスク表面(すなわち、保護層の表面)に付着した汚れが信号面である記録層からごく近くなるので、ディスク表面に付着した少しの汚れによってもディスク再生信号が劣化するおそれがある。

15 上述したように、単純に波長 λ をさらに短くし、対物レンズのNAをさらに大きくすると、本質的な問題が発生する可能性が高い。そのような本質的な問題を回避しつつ、光ディスクのさらなる高密度化を実現する重要なアプローチの1つが、記録層の多層化である。

図7は、多層化された記録層を有する光ディスクの構成例を示す。図7に示す構成では、保持基板56の上に半透明記録層51が形成
20 され、さらにその上に断熱層53と半透明記録層51とが交互に形成されている。最上部の半透明記録層51は保護層50で覆われている。図7の光ディスクでは、記録しようとする半透明記録層51に集光すると、光は半透明記録層51で吸収される。光を吸収した半透明記録層51は局所的に発熱して相転移や変形を生じるため、

これを利用して半透明記録層 5 1 上に信号を記録できる。従って、
図 7 に示すように、複数の半透明記録層 5 1 を積層することで、多
層に情報を記録することができるので、記録密度を向上できる。

しかし、従来の半透明記録層 5 1 を多層化する場合、記録しよう
とする半透明記録層 5 1 に集光すると、その半透明記録層 5 1 の光
入射側にある他の半透明記録層 5 1 にも光が照射され、他の半透明
記録層 5 1 においても光の吸収が起こる。その結果、記録しようと
する半透明記録層 5 1 に達する光が減衰されるという問題がある。
そのため、積層する半透明記録層 5 1 の数が 4 ~ 5 以上になると、
光の減衰が大きくなり、これより深い半透明記録層 5 1 には記録す
ることが困難になるので、記録容量が制限される。

この光の減衰の問題を克服するため、近年、「光誘起屈折率変
化」を利用した記録方法が検討されている。

例えば、特許 2 9 6 1 1 2 6 号公報には、「ガラスマトリックス
中にパルスレーザを集光照射し、欠陥に起因する荷電粒子の再配列
によると考えられる光誘起屈折率変化を微小スポットで起こさせる
ことにより、情報が空間的な屈折率分布として記録する」方法が記
載されている。この光誘起屈折率変化は、ガラスに強度の強い光を
照射することによって起こる多光子吸収を利用している。

多光子吸収は、その物質を強度の十分大きい光で照射されたとき
に起こり、その物質を通常の強度の光で照射しただけでは起こらな
い。従って、多光子記録を利用する記録層として、記録光の波長に
対して透明である層（以下、「透明記録層」と呼ぶことがある。）
を使用すると、記録しようとする透明記録層よりも光入射側にある

他の透明記録層に光が照射されても、集光された光ではないためにその強度は比較的弱く、多光子吸収は起こらない。そのため、光は減衰されることなく、当該他の透明記録層を透過できる。一方、記録しようとする透明記録層のうち、光が集光された部分（焦点近傍）では、光強度が十分大きいので多光子吸収が起こり、光誘起屈折率変化が発生し、他の領域と屈折率が異なるスポットが形成される。

例えば、基板 5 6 と保護膜 5 0 との間に、上記特許文献で開示された記録層 5 7 を設ける（図 8）。記録層 5 7 は、シリカガラスを主成分とした材料からなる。記録層 5 7 では、光が集光される焦点 3 の近傍でのみ多光子吸収が起こり、光誘起屈折率変化が起こるので、焦点 3 の位置を調節すれば、複数層に記録できる。その結果、複数の記録信号列 5 5 が形成される。

なお、本明細書において、「多光子吸収」とは、物質が複数の光子（同種または異種）を吸収する現象（複数の遷移を伴う吸収）を指し、これに対し、従来の光吸収（単一の遷移過程だけを伴う吸収）を「単光子吸収」ということがある。

光誘起屈折率変化を利用する従来の記録層の多くは、上記特許文献のように、シリカガラスなどの無機材料から形成されている。これは、無機材料の中には、光誘起屈折率変化を生じることにより比較的高感度に記録できる材料が多く、かつ、無機材料を用いれば、無機材料の酸化膜、窒化膜、硫化膜などを形成することにより比較的簡単に透明層が得られるからである。前述したように、記録層が

記録波長の光に対し基本的に透明であれば、上記光の減衰の問題が生じないので、多層に良好に記録できる。

図 8 に示す多層記録の構成は非常に単純で量産化しやすいが、記録／再生感度が低いという問題がある。これは光誘起屈折率変化を利用する上述の方式は、屈折率が異なるスポットとして情報を記録するので、物理的なビットとして情報を記録する方式よりも、記録／再生感度が低いからである。

本発明は、上記諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、多光子吸収を利用した光情報記録担体の記録／再生感度を向上させることである。

発明の開示

本発明の光情報記録担体は、基板と、前記基板の上に形成され、少なくとも 1 つの記録層を含む積層体とを備えた光情報記録担体であって、前記少なくとも 1 つの記録層はポリジアセチレンまたはメロシアンを含み、かつアモルファスである。

ある好ましい実施形態において、前記積層体は、前記少なくとも 1 つの記録層の少なくとも一方の表面と接するように配置された熱可塑性樹脂層を備える。

本発明の他の光情報記録担体は、基板と、前記基板の上に形成され、少なくとも 1 つの記録層を含む積層体とを備えた光情報記録担体であって、前記積層体は、前記少なくとも 1 つの記録層の少なくとも一方の表面と接するように配置された熱可塑性樹脂層をさらに備える。

ある好ましい実施形態において、前記少なくとも1つの記録層は、酸化テルル、酸化亜鉛および硫化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含み、かつアモルファスである。

5 前記少なくとも1つの記録層で発生した熱の伝達を抑制する断熱層をさらに備え、前記熱可塑性樹脂層は前記少なくとも1つの記録層の一方の表面と接するように配置され、前記断熱層は前記少なくとも1つの記録層の他方の表面と接するように配置されていてもよい。

10 前記断熱層は、熱硬化性樹脂、または前記少なくとも1つの記録層の材料と異なる無機酸化物もしくは無機硫化物を含んでいてもよい。

前記少なくとも1つの記録層は、第1波長の書き込み光および第2波長の読み出し光に対して略透明であり、かつ、前記書き込み光に対して多光子吸収を生じることが好ましい。

15 前記少なくとも1つの記録層の材料の3次非線形定数は、 $0.5 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 以上であることが好ましい。

ある好ましい実施形態において、前記第2波長は前記第1波長の約 $1/2$ である。

20 ある好ましい実施形態において、前記少なくとも1つの記録層の厚さは、前記書き込み光に対して無反射条件であり、かつ前記読み出し光に対して反射条件となるように設定されていてもよい。

前記少なくとも1つの記録層は複数であり、前記複数の記録層は、分離層によって互いに離れて配置されていてもよい。

前記少なくとも 1 つの記録層には情報が多層に記録されることが好ましい。

5 本発明の方法は、上記の光情報記録担体に情報を記録および／または再生する方法であって、書込み光を前記光情報記録担体の前記少なくとも 1 つの記録層に集光し、それによって、前記少なくとも 1 つの記録層に局所的に多光子吸収を起こさせる工程を含む記録工程および／または読み出し光を前記光情報記録担体の前記少なくとも 1 つの記録層に集光し、反射光を検出する再生工程を包含する。

10 本発明の装置は、上記の光情報記録担体に情報を記録および／または再生する装置であって、書込み光を前記光情報記録担体の前記少なくとも 1 つの記録層に集光し、それによって、前記少なくとも 1 つの記録層に局所的に多光子吸収を起こさせる工程を含む記録工程および／または読み出し光を前記光情報記録担体の前記少なくとも 1 つの記録層に集光し、反射光を検出する再生工程を実行する。

15 ある好ましい実施形態において、前記第 2 波長は前記第 1 波長の約 1 / 2 倍である。

好ましくは、前記書込み光の 1 発光時間長は 1 5 ピコ秒以上 1 5 ナノ秒以下である。

20 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明による実施形態の光情報記録担体を模式的に示す断面図である。

図 2 は、本発明による他の実施形態の光情報記録担体を模式的に示す断面図である。

図 3 は、本発明によるさらに他の実施形態の光情報記録担体を模式的に示す断面図である。

図 4 は、メロシアニンの分光特性を示す図である。

図 5 は、ポリジアセチレンの分光特性を示す図である。

5 図 6 は、本発明による実施形態の記録再生装置の構成を示す図である。

図 7 は、従来の多層構造を有する光情報記録担体の構成を示す断面図である。

10 図 8 は、多光子吸収を利用した光情報記録担体の構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、多光子吸収を利用した光記録および／または再生における感度を向上させるために、光誘起屈折率変化を利用するのではなく、多光子吸収によって効率的に発熱させ、熱変形を引き起こし、記録層に物理的な凹凸（ピット）を形成する記録方式を検討した。

従来の光誘起屈折率変化を利用する記録層は、多光子吸収は起こすものの、熱変形による物理的なピットを形成することが困難である。

20 図 8 に示す記録層 5 7 は、無機酸化物、無機窒化物、無機硫化物などの無機ガラス材料（シリカガラス）から形成されている。このような材料からなる記録層 5 7 には、熱変形によるピットが形成さ

れにくい。すなわち、記録感度が低い。その主な理由として、以下の3点が考えられる。

第1に、上記材料からなる記録層57は高い熱伝導率を有するので、焦点3で発生した熱が、記録層57の焦点3の周辺部に拡散しやすい。そのため、焦点3での熱上昇が抑えられる結果、記録層57の熱変形が起こりにくい。第2に、シリカガラスなどの無機化合物（ガラス）は、単光子吸収を生じる記録層に用いる金属化合物よりも高い熱変形温度を有しており、かつ硬い。そのため、記録層57の焦点3で多光子吸収が生じて発熱しても、焦点3の近傍で変形が起こりにくい。第3に、シリカガラスの3次非線形定数は小さい（ $0.01 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ）ので、多光子吸収を生じてても発熱しにくい（発熱効率が低い）。

無機化合物（ガラス）の熱変形温度と金属化合物の熱変形温度とを具体的に比較すると、次のようになる。単光子吸収を生じる従来の光記録材料として、Te金属化合物（例えば60Te20Ge10Ab）が良く用いられている。この金属化合物の溶融温度は230℃程度である。一方、多光子吸収を生じやすい記録材料、例えば酸化Te化合物（20モル%のNaを含有する酸化テルル（20Na80TeO₂））の溶融温度は500℃程度である。このように、記録層の材料として無機化合物を用いると、Te金属化合物を用いる場合と比べて、熱による溶融や変形が生じにくくなることが確認できる。

従って、無機ガラス材料の記録層に、多光子吸収を利用して物理的なピットを形成すること（以下、「多光子吸収記録」と呼ぶ）は

困難であり、多吸収記録には極めて大きい光量を有する光を記録層に集光させる必要がある。そのため、光ディスクの記録光源として従来から用いられてきた半導体レーザの出力光量は、そのような記録層にピットを形成させるには十分でないことが多かった。半導体レーザよりも出力光量の大きい記録光源として、YAGレーザ等の高出力レーザを用いることができる。しかし、例えば、Three-Dimensional Optical Data Storage in Vitreous Silica Watanabe, Misawa, et al JJAP Vol. 37 (1998) PP. L1527-L1530 に示されているように、記録層の材料が石英の場合、120フェムト秒で尖頭レーザ出力：1.33 Mwもの光量が記録時に必要とされる。このような光量を出力できるのは、チタンサファイアレーザのみである。

上述したように、従来の材料を用いて、多光子吸収記録を民生用途として実現することはほとんど不可能であると考えられる。すなわち、記録層の感度を高めて多光子吸収記録を実用化するためには、記録層が、より低い熱伝導率、およびより低い熱変形温度を有し、かつ3次非線形定数の大きい材料を含むとよいことがわかった。記録層の材料の熱伝導率が低いと、記録層の局所的な温度上昇率を高めることができる。記録層の材料の熱変形温度が低いと、多光子吸収による熱で記録層が容易に変形する。また、3次非線形定数が大きいと、多光子吸収による発熱の効率が低いからである。

そこで、これらを踏まえて、(A) 記録層に用いる材料および(B) 光情報記録担体の構造の両面から検討を行った。なお、本明

細書では、「光情報記録担体」は、光を利用して情報が記録／再生される担体を広く含み、典型的には光ディスクである。

まず、(A) 記録層に用いる材料の面から検討を行った。熱伝導率の低い材料として有機材料に着目し、多光子吸収を生じ得る種々の有機材料の特性を調べた。検討に際し、有機材料からなる記録層が、再生光および記録光に対し略透明であることも条件とした。これは、記録層に情報を多層に記録するためである。なお、本明細書では、「多層に記録する」(または「多層記録」)とは、光情報記録担体の基板と表面との間に多層に情報信号列を記録することを意味する。例えば、1つの記録層に情報信号列を多層に記録してもよいし、積層された複数の記録層のそれぞれに1層の情報信号列を記録してもよい。

ここでは、記録光(書込み光)の波長 λ_w を800nm、再生光(読み出し光)の波長 λ_r を400nmと設定した。これらの波長の光はいずれも従来の半導体レーザで出射できる。このように、再生光の波長を記録光の波長よりも短く設定する理由を以下に説明する。

記録波長 λ_w (μm)、記録対物レンズ開口数NAとすると、単光子吸収を生じる従来の記録層では、記録層に形成されるピットの大きさ(ピット径)は λ_w/NA (μm)になる。これに対し、多光子吸収を生じる記録層では、記録層に形成されるピット径は λ_w^2/NA (μm)となり、従来のピット径(λ_w/NA)よりも小さい。そのため、波長 λ_w の記録光を用いて記録層に形成されたピ

ットから情報を再生するためには、記録光の波長 λ_w よりも短い波長 λ_r を有する光を用いる必要があるからである。

種々の有機材料を検討した結果、記録材料として、ポリジアセチレンもしくはメロシアニンを用いれば、記録感度をより有効に向上
5 できることを見出した。これらの材料は、(a) 比較的小さい熱伝導度を有する他、(b) 低い熱変形温度および(c) 大きい3次非線形定数を有する。

次に、(B) 光情報記録担体の構造の面からも検討を行った。

特に、記録層の材料が上記(a)～(c)の全てを備えていない
10 場合に、その記録層にピットを形成するためには、光情報記録担体の構造をどのように改善すればよいかを検討した。例えば、テルル酸化物(二酸化テルル)、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機化合物は熱伝導率が高く、かつ熱変形しにくい(すなわち、上記(a)、

(b)を備えていない)ため、これらの無機化合物を用いても、記
15 録/再生感度の高い記録層を得ることは困難と考えられる。しかし、これらの無機化合物は3次非線形定数が大きいことから、これらの無機化合物を用いることにより、より高感度な記録を実現できる可能性がある。さらに、これらの無機化合物からなる記録層をアモルファス状態とすれば、記録レーザ波長に対して透明であるため、多
20 層記録による記録密度の向上も可能である。

検討の結果、記録層の表面と接するように熱可塑性樹脂層を配置することにより、熱変形によってピットが容易に形成でき、記録/再生感度を向上できることがわかった。

以下、図を参照しながら、本発明による実施形態の光情報記録担体を具体的に説明する。

(実施形態 1)

5 本実施形態の光情報記録担体は、図 8 に示す従来の光ディスクと同様の構成を有している。異なる点は記録層 5 7 の材料である。

本実施形態の光情報記録担体は、図 8 に示すように、基板 5 6 と、基板 5 6 の上に形成された記録層 5 7 とを備えている。基板 5 6 は、例えばポリカーボネートで形成されている。記録層 5 7 は、メロシ
10 アニン（熱伝導率：0.08～0.2 W/m・K）を含む材料（メロシアニン系化合物）から形成されている。また、記録層 5 7 はアモルファスであるため、上記再生光および記録光に対して透明である。記録層 5 7 の厚さは、例えば 50 μm である。記録層 5 7 の表面は、記録層 5 7 を保護する保護膜 5 0 で覆われていることが好ま
15 しい。

上記光情報記録担体に情報を記録する際には、光源などから出射された記録光（波長：800 nm）2 を対物レンズ 1 によって記録層 5 7 に集光する。記録層 5 7 の集光された部分（焦点近傍）3 は、多光子吸収を起こして発熱し、その熱により局所的に変形する。こ
20 れにより、焦点近傍 3 にピットが形成される。

このようにして情報が記録された光情報記録担体から情報を再生する際には、光源などから出射された再生光 2（波長：400 nm）を対物レンズ 1 によって記録層 5 7 に集光し、その反射光を検

出する。これにより、記録層 5 7 に形成されたピットから情報を読み取ることができる。

光情報記録担体は、上記構成を有しているので、以下の理由により記録感度が高い。

5 第 1 に、記録層 5 7 に含まれるメロシアン⁵の熱伝導率 ($0.08 \sim 0.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) は、従来の記録材料、例えばシリカガラスの熱伝導率 ($1 \sim 2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) よりも小さいことから、焦点近傍 3 で生じた熱が周囲に拡大しにくいので、より高い効率で熱を利用できる。第 2 に、メロシアニン系化合物は、熱変形温度が比較的低い
10 ので、多光子吸収による熱でピットが形成されやすい。第 3 に、メロシアニンの 3 次非線形定数は大きい ($81 \times 10^{-12} \text{ esu}$) ので、多光子吸収による発熱の効率が高い。

また、上述したように、メロシアニン系化合物の熱伝導率は極めて小さいため、図 8 に示すように、単一の記録層 5 7 の中に情報信号列 5 5 を複数段に渡って記録することが可能になる。従って、高
15 密度で記録できる。また、このような構造を有する光情報記録担体の生産性は極めて高い。

さらに、記録層 5 7 は、記録光および再生光に対して透明で、かつ、アモルファス状態とできるので、記録光および再生光として異なる波長の光を用いても、減衰の問題は起こらない。
20

記録層 5 7 の厚さは、上記に限定されないが、記録光 ($\lambda_w: 800 \text{ nm}$) に対して無反射条件であり、かつ再生光 ($\lambda_r: 400 \text{ nm}$) に対して反射条件となるように設定されていることが好ましい。これにより、記録光に対しては反射光がないので最大記録効率

が得られ、かつ再生光に対しては反射条件となるので高品質の再生信号が検出できる。より好ましくは、記録層 5 7 の厚さは、再生光に対して最大反射条件となるように設定される。

5 記録光および反射光の波長は上記に限定されないが、再生光の波長は、記録光の波長の約 $1/2$ であることが好ましい。これにより、記録層 5 7 の厚さを、記録光に対して無反射条件、かつ再生光に対して最大反射条件となるように設定できるので、有利である。例えば、記録光の波長 λ_w を 405 nm、再生光の波長 λ_r を 810 nm としてもよい。

10 上記光情報記録担体の記録感度を調べるために、サンプルディスク 1 を、例えば以下の方法で作製する。

まず、メロシアニンをクロロホルムに溶解させてメロシアニン溶液を得る。次に、メロシアニン溶液をポリカーボネートからなる基板 5 6 の上に付与する。メロシアニン溶液の付与量は、メロシアニンの層の厚さが例えば $1\ \mu\text{m}$ となるように調整する。メロシアニン溶液の付与方法としては、例えば、スピンコート法などの公知の塗布方法を採用することができる。このようにして、基板 5 6 の上にメロシアニン層が形成されたサンプルディスク 1 が得られる。

20 なお、クロロホルムはカーボネートの溶媒としても作用し得るので、ポリカーボネートからなる基板 5 6 がダメージを受ける可能性がある。そのような基板 5 6 の溶媒によるダメージが問題になるときは、これを防ぐために、メロシアニン溶液を付与する前に、基板 5 6 の表面に保護膜を形成して置けばよい。保護膜は、例えば、UV 硬化樹脂を用いて形成できる。

上記サンプルディスクを用いてメロシアニン層の分光特性を測定した結果を図4に示す。図4からわかるように、この記録層57は、波長：800nmの光および波長：400nmの光に対する吸収率が低い。すなわち、これらの波長の光に対して、良好な透過特性を示す。この結果から、光情報記録担体100において、下層にある記録層57に記録光を集光したときに、それよりも上方にある記録層57で記録光が吸収されないことがわかる。また、この層はアモルファスであり、記録光を散乱することもない。

上記サンプルディスク1に、尖頭出力：600mw、出力パルス幅：5ナノ秒のパルス発振半導体レーザから出射された波長：800nmのレーザ光を、NA：0.85の対物レンズで集光すると、良好な信号ピットをメロシアニン層に記録することができる。この結果、メロシアニン層の記録感度は高いので、従来の半導体レーザを用いてメロシアニン層に記録できることがわかる。

なお、半導体ディスクなどから出射される記録光の1発光時間長が15ナノ秒以上15ピコ秒以下であれば、最大感度が得られるので好ましい。

上記サンプルディスク1の厚さは1 μ mであったが、同様のメロシアニン系化合物で厚さが50 μ m程度の記録層を形成すると、上記の半導体レーザを用いて、単一の記録層57の中に情報信号列55を複数段に渡って記録できる。

本実施形態では、図8に示すように基板56の上に1層の記録層57を設けているが、代わりに、図1に示すように、複数の記録層57を積層してもよい。この場合には、各記録層57に1段ずつ情

報信号列 5 5 を記録してもよいし、2 段以上の情報信号列 5 5 を記録してもよい。なお、隣接する記録層 5 7 の間に、熱伝導率の小さい分離層 5 3 を設けて、互いに分離することが好ましい。分離層 5 3 の材料として、分離層 5 3 の上に形成される記録層 5 7 の溶剤でダメージを受けない樹脂もしくは無機材料を選択することが好ましい。分離層 5 3 は、例えば UV 硬化樹脂を用いて公知の方法で容易に形成できる。

本実施形態では、記録材料として有機材料を用いているが、本発明の記録材料は有機材料に限定されない。様々な無機材料についても、記録感度の観点から検討を行った結果、テルル酸化物（二酸化テルル）に、リチウム、ナトリウム、タングステン等を添加した材料を多光子吸収記録材料として用いても、高感度な記録層を形成できることが判明した。同様に、酸化亜鉛、硫化亜鉛等を用いても、高感度な記録層を形成できる。

（実施形態 2）

本実施形態の光情報記録担体は、図 8 を参照して実施形態 1 で説明した光情報記録担体と同様の構成を有しているが、記録層 5 7 の材料として、ポリジアセチレン（熱伝導率：0.08～0.2 W/m・K）を含む材料を用いる点で異なっている。ポリジアセチレンは、メロニアニンと同様に小さい熱伝導率を有し、熱変形を起こしやすいことから、本実施形態における記録層 5 7 は、実施形態 1 のメロシアニン系化合物からなる記録層と同様の高い記録感度を示す。

本実施形態の記録感度を調べるために、以下の方法でサンプルディスク 2 を作製する。

まず、ポリジアセチレンモノマーをエチルアセテートに溶解することによって、ポリジアセチレン溶液を得る。このポリジアセチレン溶液を、スピコート法によってポリカーボネート基板の上に付与する。次に、基板の温度を 60℃ に熱しながら、付与されたポリジアセチレン溶液（厚さ 1 μm ）を、紫外線に 1 時間露光することにより UV 硬化させる。これにより、基板の上にポリジアセチレン層が形成される（サンプルディスク 2 a）。ポリジアセチレンには赤相、青相、無色相の 3 相があるが、この方法で得られたポリジアセチレン層は青相である。

続いて、サンプルディスク 2 b および 2 c を作製する。ポリジアセチレン層は UV 硬化時間が長くなるにつれて、赤相、青相、無色相と変化してゆく。そこで、上記と同様にポリジアセチレン溶液を付与した後に、1 時間よりも短い時間の UV 硬化を行うことにより、赤相のポリジアセチレンからなるサンプルディスク 2 b が得られる。同様にして、1 時間よりも長い時間の UV 硬化を行うことにより、無色相のポリジアセチレンからなるサンプルディスク 3 c が得られる。

サンプルディスク 2 a の分光特性を測定した結果を図 5 に示す。図 5 からわかるように、ポリジアセチレンからなる記録層 5 7 は、波長：800 nm の光および波長：400 nm の光に対して、非常に良好な透過特性を有する。また、この層はアモルファスであり、これらの光を散乱することもない。

サンプルディスク 2 a に、尖頭出力：600 mw、出力パルス幅：5 ナノ秒のパルス発振半導体レーザから出射された波長：800 nm のレーザ光を、NA：0.85 の対物レンズで集光すると、良好な信号ピットをサンプルディスク 1 に記録することができる。

5 従って、サンプルディスク 2 a は感度が高いため、従来の半導体レーザを用いてサンプルディスク 2 a に記録できることがわかる。

また、サンプルディスク 2 b および 2 c の分光特性を測定すると、サンプルディスク 2 b（赤相）は、波長：800 nm の光及び波長：400 nm の光に対し透明であり、サンプルディスク 2 c（無色相）は、波長：900 nm～400 nm の略全範囲の光に対して
10 完全に透明である。

サンプルディスク 2 c に、尖頭出力：800 mw、パルス幅：5 ナノ秒のパルス発振半導体レーザから出射された波長：800 nm のレーザ光を、NA：0.85 の対物レンズで集光すると、良好な
15 信号ピットをサンプルディスク 2 c に記録することができる。従来、無色相のポリジアセチレン膜は、紫外線による化学結合の破壊が生じた劣化膜であると考えられていた。しかし、無色相のポリジアセチレンからなる記録層を用いると、かなり高感度な多光子吸収記録を行うことができることがわかる。

20 本実施形態の光情報記録担体も、実施形態 1 と同様に、図 1 に示すように複数の記録層 57 を有していてもよい。

（実施形態 3）

図 1 は、本実施形態の光情報記録担体 1 0 0 の構成を示す模式図である。

光情報記録担体 1 0 0 は、基板 5 6 と、基板 5 6 の上に形成された積層体 4 9 とを備えている。基板 5 6 は、例えばポリカーボネートで形成されている。積層体 4 9 は、記録層 5 7（厚さ：例えば 0.25 μm ）を含んでいる。記録層 5 7 は、メロシアニン（熱伝導率：0.08～0.2 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）またはポリジアセチレン（熱伝導率：0.08～0.2 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）を含む材料から形成されている。また、記録層 5 7 はアモルファスであるため、上記再生光および記録光に対して透明である。本実施形態では、10 層の記録層 5 7 を設ける（図 1 では、簡単のため 3 層の記録層 5 7 を示している）。なお、記録層 5 7 の数は特に限定されず、少なくとも 1 層あればよい。記録密度を向上させるために、記録層 5 7 の数を 5 以上にすることもできる。記録層 5 7 は記録光や再生光に対して透明であることから、上述したような光の減衰の問題が起こらないからである。より好ましくは、記録層 5 7 の数を 10 以上にする。このように複数の記録層 5 7 を用いる場合は、隣接する記録層 5 7 の間に、例えば UV 硬化樹脂からなる分離層（厚さ：例えば約 10 μm ）53 を設けて、互いに分離することが好ましい。積層体 4 9 の最上部には、記録層 5 7 を保護するための保護膜 5 0 が形成されていることが好ましい。保護膜 5 0 は、例えばポリカーボネートのシート（厚さ：例えば約 100 μm ）である。

光情報記録担体 1 0 0 に情報を記録する際には、光源などから出射された記録光（波長：800 nm）5 を対物レンズ 1 によって、

複数の記録層 5 7 のうち記録しようとする 1 つの記録層 5 7 に集光する。記録層 5 7 の集光された部分（焦点近傍）3 は、多光子吸収を起こして発熱し、その熱により局所的に変形する。これにより、焦点近傍 3 にピットが形成される。複数の記録層 5 7 のそれぞれに
5 順次集光して記録すれば、多層記録を行うことができる。

このようにして情報が記録された光情報記録担体 1 0 0 から情報を再生する際には、光源などから出射された再生光（波長：4 0 0 nm）の平行光束 5 を対物レンズ 1 によって、再生しようとする記録層 5 7 に集光し、その反射光を検出する。これにより、記録層 5
10 7 に形成されたピットから情報を読み取ることができる。

光情報記録担体 1 0 0 の記録層 5 7 は、メロシアニンまたはポリジアセチレンを含む材料から形成されているので、実施形態 1 で説明したように、光情報記録担体 1 0 0 の記録感度を向上できる。

また、光情報記録担体 1 0 0 は、図 1 に示すように、厚さの比較
15 的小さい記録層 5 7 を積層した構造を有しているので、記録層 5 7 の作製が容易である。このような構造は、メロシアニンやポリジアセチレンを含む材料を用いて、例えば図 8 に示すような厚さの大きい記録層 5 7 を形成することが困難である場合に、特に有利である。

光情報記録担体 1 0 0 のサンプル多層ディスク 3 は、例えば以下
20 の方法で作製される。

まず、基板（ポリカーボネート樹脂基板）5 6 の上に、実施形態 1 で説明した方法と同様の方法でメロシアニン溶液を付与する。これにより、メロシアニン系化合物の記録層（厚さ：例えば 0 . 2 5 μ m）5 7 を形成する。次に、UV 硬化樹脂を含む溶液を、厚さが

約 $10\ \mu\text{m}$ となるように付与した後、付与した溶液に紫外線で照射することによってUV硬化樹脂を硬化させ、分離層 53（熱伝導率： $0.08\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上 $0.3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下）を形成する。その後、再びメロシアニン系化合物の記録層（厚さ： $0.25\ \mu\text{m}$ ）57を形成する。これを繰り返して、記録層 57を約10層形成する。最上部の記録層 57を形成した後、厚さ：約 $100\ \mu\text{m}$ のポリカーボネートシートを貼り付けることにより、保護膜 50を設ける。これにより、サンプル多層ディスク 3が得られる。

このサンプル多層ディスク 3に含まれる1つの記録層 57に、半導体レーザから出射された波長 λ_w ： 800 nm の平行光束 5をNA： 0.85 の対物レンズ 1で集光すると、その記録層 57の焦点近傍 3で多光子吸収が生じて、発熱する。この熱により、記録層 57の焦点近傍 3にピットが形成される。ピットの形状は、選択する記録材料や記録光の強度などにより異なるが、熱歪みや穴あきなどである。このとき、記録層 57の厚さ（ $0.25\ \mu\text{m}$ ）は、記録光の波長 λ_w の約 $1/2$ となるので、記録層 57の上面および下面からの反射光は互いに打ち消し合い、記録光の記録層 57による反射光はほとんど観測されない。

次に、ピットが形成された記録層 57に、半導体レーザから出射された波長 λ_r ： 400 nm の平行光束 5を対物レンズ 1で集光し、反射光を検出する。このとき、記録層 57の厚さは、再生光の波長 λ_r と略等しいので、記録層 57の上面および下面からの反射光は強調され最大反射光が得られる。従って、記録層 57のピット（熱

歪みや穴あきなど）が形成された部分の反射光変化は最大となる。
このとき信号の最大変調率が得られる。

5 本実施形態では、記録材料としてメロシアニンまたはポリジアセチレンを用いているが、本発明の記録材料はこれらの有機材料に限定されない。実施形態 1 で例示した無機材料（テルル酸化物（二酸化テルル）、酸化亜鉛、硫化亜鉛等）から記録層 5 7 を形成してもよい。

10 光情報記録担体 1 0 0 に情報を記録し、および／または情報が記録された光情報記録担体 1 0 0 からその情報を再生するためには、例えば図 6 に示す記録再生装置を用いることができる。

図 6 の記録再生装置は、直線偏光の光ビームを出射する半導体レーザー 1 1、半導体レーザー 1 4 からの光ビームを収束して平行光にするコリメータレンズ 1 0、コリメータレンズ 1 0 からの光ビームを 2 つの光に分岐させる偏光ビームスプリッター 7、フォーカス検出レンズ 8、信号検出フォトディテクター 9、 $\lambda/4$ 波長板 4、立上ミラー 6 および対物レンズ 1 を備える。偏光ビームスプリッター 7 により分岐された光のうち一方は、フォーカス検出レンズを透過して信号検出フォトディテクター 9 に入射する。分岐された光のうち他方は、そのまま偏光ビームスプリッター 7 を透過し、 $\lambda/4$ 波長板を経て、立ち上げミラー 6 によってその光路を変更し、この後、対物レンズ 1 により光情報記録担体 1 0 0 の記録層 5 7 に集光される。半導体レーザー 1 1 から出射された光が記録光（波長：例えば 8 0 0 nm）であれば、記録層 5 7 の集光された点 3 に熱変形が生じ、ピットが形成される。一方、半導体レーザー 1 1 から出射され

た光が再生光（波長：例えば400nm）であれば、再生光は記録層57で反射し、その反射光は、対物レンズ1および立ち上げミラー6によって、偏光ビームスプリッター7に戻される。この後、反射光は、偏光ビームスプリッター7によってその光路を変更し、フォーカス検出レンズ8で信号検出フォトディテクター9に集光され、
5 信号検出フォトディテクター9で検出される。

（実施形態4）

本実施形態では、複数の記録層57のそれぞれと接するように低い熱変形温度を有する熱可塑性樹脂層を配置する点で、図1に示す
10 構成と異なっている。熱可塑性樹脂層を配置することにより、記録層57に熱変形によるピットが容易に形成できる。従って、記録層57の材料として、例えば熱伝導率が大きく、かつ熱変形しにくい無機化合物などを用いても、高い記録／再生密度が得られる。本実施
15 形態の光情報記録担体の具体的な構成を以下に説明する。

図2に示す光情報記録担体101は、基板56と、基板の上に形成された積層体49とを有している。積層体49は、複数の記録層57と、隣接する記録層57を分離する分離層53と有している。複数の記録層57のそれぞれは、熱可塑性樹脂層52に挟まれている。
20 代わりに、記録層57のそれぞれを囲むように、熱可塑性樹脂層52を配置してもよい。記録層57は、例えば酸化テルル化合物で形成されたアモルファス層である。なお、記録層57の材料は特に限定されないが、記録層57が略透明であることが望ましい。熱可塑性樹脂層52は、熱可塑性を有し、かつ熱変形温度の低い樹脂

材料から形成されていればよく、好ましくはスチレン、ポリスチレン、ポリウレタン等の樹脂層である。熱可塑性樹脂層 5 2 の熱伝導率は、例えば $0.08 \sim 0.3$ ($W/m \cdot K$) である。図 2 では、簡単のため記録層 5 7 の数は 2 つであるが、本発明はこれに限定されない。積層体 4 9 は少なくとも 1 層の記録層 5 7 を有していればよいが、記録密度の観点から、2 以上の記録層 5 7 を有することが好ましい。光情報記録担体 1 0 1 の各記録層 5 7 には、図 1 を参照しながら説明した方法と同様の方法で記録または再生できる。

記録層 5 7 の材料として、例えば無機酸化物や無機硫化物などを用いることができる。好ましい無機酸化物および無機硫化物は、例えば酸化テルル、酸化亜鉛および硫化亜鉛である。これらの無機材料は 3 次非線形定数が比較的大きいので有利である。また、これらの無機材料を用いる場合、記録層 5 7 は、これらの無機材料のアモルファス層であることが好ましい。このようなアモルファス層は透光性を有するので、多光子吸収以外の光の吸収が生じにくく、良好に記録できる。また、多層記録を行う際には、層数を大きくできるので高い記録密度が得られる。無機酸化物として、例えば酸化テルルを用いる場合、酸化テルル単独ではガラス化（アモルファス化）しにくい。酸化テルルにナトリウム (Na)、リン (P)、リチウム (Li) などを 10 重量%以上添加すると、酸化テルルのガラス化範囲を拡大できるので、アモルファス層を容易に形成できる。酸化テルルに各種添加物を加えた場合のガラス化範囲は、“Tellurite Glasses Handbook”、Raouf

A. H. El-Mallawany p 20-22 に詳しく説明されている。

5 光情報記録担体 101 では、記録層 57 の両面（または周り）に熱可塑性樹脂層 52 が配置されているので、記録層 57 の多光子吸収を生じた部分（焦点近傍）3 で発熱した熱は、記録層 57 を歪めると同時に、その両面（または周り）の熱可塑性樹脂層 52 をも歪める。このようにして、多光子吸収の熱で、より確実にピットを形成できるため、記録感度をさらに向上できる。特に、記録材料として無機材料（酸化テルル、酸化亜鉛、硫化亜鉛等）を用いる場合には、記録層 57 の熱伝導性が良いため、熱可塑性樹脂層 52 をすることにより、記録感度を大幅に向上できる。

熱可塑性樹脂層 52 は、対応する記録層 57 に接していることが好ましい。これにより、記録層 57 で発生した熱が、熱可塑性樹脂層 52 に効率良く伝わるので、より効果的に記録感度を改善できる。

15 光情報記録担体 101 は、例えば以下の方法で作製される。

まず、ポリカーボネートからなる基板 56 の上に、分離層（厚さ：例えば $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、熱伝導率： $0.08 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上 $0.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下）53 を形成する。分離層 53 は UV 硬化樹脂を用いて形成できる。分離層 53 の形成は、例えば、スピコート法などの公知の塗布方法を用いて実行できる。

20 次に、ポリスチレンからなる熱可塑性樹脂層 52（厚さ：例えば $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ）を形成する。熱可塑性樹脂層 52 の形成は、例えばスピコート法により行うことができる。続いて、熱可塑性樹脂層 52 の上に、記録層 57（厚さ：例えば $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ ）をス

ピンナー法または蒸着法により形成する。ここでは、記録層 5 7 の材料として、酸化テルルに添加元素としてリチウムまたは Na を添加した酸化テルル化合物を用いる。酸化テルルに添加元素を添加する方法は特に限定されない。例えば炭酸ナトリウムに酸化テルルを加えて混合した後、この混合物を溶融する。これにより、炭酸ナトリウムに含まれる炭酸がガス化して空気中に発散するので、Na のみを酸化テルルに添加できる。添加量は、好ましくは 10 重量%以上 30 重量%以下であることが好ましい。

この後、さらに熱可塑性樹脂層 5 2 を同様の方法で形成する。次いで、上記と同様の方法で分離層 5 3 を形成した後、再び、熱可塑性樹脂層 5 2、記録層 5 7 および熱可塑性樹脂層 5 2 を順次形成する。

続いて、最上部の熱可塑性樹脂層 5 2 を覆うように、厚さ：約 100 μm のポリカーボネートシートを貼り付けることにより、保護膜 5 0 を設ける。これにより、光情報記録担体 1 0 1 が得られる。

次に、記録層 5 7 自体の記録感度を調べるために、ポリカーボネート基板の上に、リチウムを添加した酸化テルル層（厚さ：0.25 μm ）を形成した構成のサンプルディスク 4 を作製した。また、比較のため、ポリカーボネート基板の上にシリカガラス層（厚さ：0.25 μm ）を形成した比較ディスクも作製した。なお、本実施形態では、「記録感度（または感度）」は、対物レンズの NA を一定としたとき、記録層に所定の形状のピットを形成するために記録層に集光される光の強度によって比較する。すなわち、所定の形状のピットの形成に必要な光の強度が小さいほど、記録感度は高い。

上記2つのサンプルディスクの記録層の記録感度は、具体的には以下の方法で比較できる。

レーザ光（記録光）を対物レンズ（NA：0.85）でそれぞれの記録層に集光すると、記録層にピットが形成される。このとき、
5 レーザ光の強度を変えると、形成されるピットの大きさ（ピット径）も変化する。そこで、各記録層について、所定のピット径（0.1～1 μm）を有するピットが形成されるときにレーザ光の強度Iを測定し、これらを比較することにより、記録感度を比較することができる。ここでは、パルス幅：5 n s e c および繰り返し：10
10 H z のパルスY A G レーザを用いて、波長：533 n m の光を各記録層に集光した。

その結果、サンプルディスク4の酸化テルル層の光強度は10 n J であるのに対し、比較ディスクのシリカガラス層の光強度は200 n J であり、酸化テルルの記録層の記録感度は、従来の記録層の
15 記録感度よりも1桁以上高いことが確認された。

光情報記録担体101では、記録層（厚さ：例えば0.05～1 μm）57の両面に熱可塑性樹脂層52が配置されているが、本発明の光情報記録担体の構成はこれに限定されない。例えば、図3に示すように、熱可塑性樹脂層（厚さ：例えば2 μm）52を記録層
20 57の上面または下面にのみ設けてもよい。これにより、記録層57で発生した熱および熱による応力は、記録層57の片面方向にのみ伝達される。また、記録層57の他の面には、酸化チタン等の断熱層（または熱遮断層）58を設けてもよい。断熱層58の材料として、酸化チタン等の高い熱変形温度を有し、かつ固い（変形しに

くい) 無機材料や、高硬度の熱硬化性樹脂やUV硬化樹脂などの有機材料を用いることができる。断熱層58の熱伝導率は、例えば0.08 W/m・K以上0.3 W/m・K以下である。断熱層58の厚さは、例えば0.5~3 μm程度である。記録層57の片面と接するように断熱層58を設けると、記録層57で発生した熱は断熱層58には熱および熱による歪み力は伝搬されない。このようにして、
5 記録層57で発生した熱の伝達を制御することにより、記録層57のピットを形成したい部分の温度上昇率を高く維持しつつ、所望のピット形状が得られる。

10 図3の光情報記録担体で用いる分離層53には断熱層58が裏打ちされるため、分離層53の材料として、熱では変形しにくい固いUV硬化樹脂等を用いることが好ましい。分離層53の厚さは、例えば5~10 μm程度である。

熱可塑性樹脂層52は、図2のように記録層57の両面に設けられてもよいし、図3のように片面にのみ設けられてもよい。記録層57に接する熱可塑性樹脂層52の好ましい材料は、スチレン、ポリスチレン、ポリウレタン等の熱により容易に変形する樹脂である。
15 従って、記録層57の発熱と共に、熱可塑性樹脂層52は容易に局所的に変形するので、膜変形として信号を記録できる。

20 熱可塑性樹脂層52を設ける構成は、高い熱変形温度を有する記録層を備えた光情報記録担体に好適に用いられる。そのような記録層は、上記無機化合物からなる記録層に限らず、公知の無機材料や有機材料、またメロシアニンなどの本発明の他の実施形態で用いた

材料からなる記録層であってもよい。特に、無機材料の記録層を備えた光情報記録担体に上記構成を適用すると、高い効果が得られる。

図 2 や図 3 に示すように、記録層 5 7 の表面に熱可塑性樹脂層 5 2 や断熱層 5 8 を適宜配置すると、記録層 5 7 で発生した熱によるピットの形成を容易にしたり、記録層 5 7 で発生した熱の拡大を抑制したりすることができる。すなわち、記録層 5 7 の特性を適宜補正することができる。そのため、記録層 5 7 の材料の選択の幅が広がる。例えば、記録感度を上げるために、記録層 5 7 の材料として 3 次非線形定数大きい（好ましくは $0.5 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 以上）材料を自由に選定できる。記録層 5 7 の好適な材料として、例えば、テルル酸化物（二酸化テルル）（3 次非線形定数： $1.3 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ）、酸化亜鉛（3 次非線形定数： $0.8 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ）などを用いることができる。これらの酸化化合物は、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）などを適宜添加された材料であってもよい。具体的には、例えば 75 TeO_2 にリチウム 25 を含んだ化合物（モルパーセントで 75 % 酸化テルルと 25 % 酸化テルルからなる化合物；以下「リチウム添加酸化テルル」と略すことがある）を用いてもよい。この化合物の 3 次非線形定数（ $1.4 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ）は、 TeO_2 にモルパーセントで 15 % 酸化ナトリウムを含んだ化合物（「Na 添加酸化テルル」と略すことがある）の 3 次非線型定数の約 2 倍である。

Li 添加酸化テルルは、Na 添加酸化テルルよりも硬度が高いため、熱可塑性樹脂層 5 2 を設けない構成（例えば図 1）では、Li 添加酸化テルルの記録層の記録感度は Na 添加酸化テルルの記録層

の記録感度よりも低い。これに対し、Li添加酸化テルルの記録層の片側または両側に柔らかい熱可塑性樹脂層52を配置すると、Li添加酸化テルルの記録層を含む光情報記録担体の記録感度は、Na添加酸化テルルの記録層を含む光情報記録担体の記録感度の約2倍程度まで向上する。なお、熱可塑性樹脂層52には、Li添加酸化テルルの記録層が固くて、他の層との密着力に乏しいことを補う作用もある。

本発明によれば、記録層の材料として、熱変形温度が低く、熱伝導率が小さく、発熱効率が高い（3次非線形定数大きい）材料を用いているので、多光子吸収を利用して記録層に物理的なスポットを形成できる。従って、記録／再生感度を向上できる。また、多層記録を行うことにより、記録密度を向上できる。

また、本発明によれば、記録層の上面および／または下面に熱可塑性樹脂層が配置されるので、多光子吸収を利用して記録層に物理的なスポットを形成しやすい。従って、記録層の材料の選択の幅が広がる。記録層の材料として、3次非線形定数の大きい材料を選択すると、特に有利である。

産業上の利用可能性

本発明によれば、多光子吸収を利用して記録層に物理的なピットを形成できるので、記録／再生感度の高い光情報記録担体を提供できる。また、そのような光情報記録担体に情報を記録／再生する方法および装置を提供できる。この光情報記録担体を用いて多層記録を行うと、記録密度を向上できるので、有利である。

請 求 の 範 囲

1. 基板と、

5 前記基板の上に形成され、少なくとも1つの記録層を含む積層体と

を備えた光情報記録担体であって、

前記少なくとも1つの記録層はポリジアセチレンまたはメロシアニンを含み、かつアモルファスである、光情報記録担体。

10 2. 前記積層体は、前記少なくとも1つの記録層の少なくとも一方の表面と接するように配置された熱可塑性樹脂層を備える、請求項1に記載の光情報記録担体。

3. 基板と、

15 前記基板の上に形成され、少なくとも1つの記録層を含む積層体と

を備えた光情報記録担体であって、

前記積層体は、前記少なくとも1つの記録層の少なくとも一方の表面と接するように配置された熱可塑性樹脂層をさらに備える、光
20 情報記録担体。

4. 前記少なくとも1つの記録層は、酸化テルル、酸化亜鉛および硫化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含み、かつアモルファスである、請求項3に記載の光情報記録担体。

5. 前記少なくとも1つの記録層で発生した熱の伝達を抑制する断熱層をさらに備え、

5 前記熱可塑性樹脂層は前記少なくとも1つの記録層の一方の表面と接するように配置され、前記断熱層は前記少なくとも1つの記録層の他方の表面と接するように配置されている、請求項3または4に記載の光情報記録担体。

10 6. 前記断熱層は、熱硬化性樹脂、または前記少なくとも1つの記録層の材料と異なる無機酸化物もしくは無機硫化物を含む、請求項5に記載の光情報記録担体。

15 7. 前記少なくとも1つの記録層は、第1波長の書込み光および第2波長の読み出し光に対して略透明であり、かつ、前記書き込み光に対して多光子吸収を生じる、請求項1から6のいずれかに記載の光情報記録担体。

20 8. 前記少なくとも1つの記録層の材料の3次非線形定数は $0.5 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 以上である、請求項7に記載の光情報記録担体。

9. 前記第2波長は前記第1波長の約 $1/2$ である、請求項7または8に記載の光情報記録担体。

10. 前記少なくとも1つの記録層の厚さは、前記書き込み光に対して無反射条件であり、かつ前記読み出し光に対して反射条件となるように設定されている、請求項7から9のいずれかに記載の光情報記録担体。

5

11. 前記少なくとも1つの記録層は複数であり、前記複数の記録層は、分離層によって互いに離れて配置されている、請求項1から10のいずれかに記載の光情報記録担体。

10

12. 前記少なくとも1つの記録層には情報が多層に記録される、請求項1から11のいずれかに記載の光情報記録担体。

13. 請求項1から12のいずれかに記載の光情報記録担体に情報を記録および／または再生する方法であって、

15

第1波長の書き込み光を前記光情報記録担体の前記少なくとも1つの記録層に集光し、それによって、前記少なくとも1つの記録層に局所的に多光子吸収を起こさせる工程を含む記録工程および／または

20

第2波長の読み出し光を前記光情報記録担体の前記少なくとも1つの記録層に集光し、反射光を検出する再生工程を包含する方法。

14. 請求項1から12のいずれかに記載の光情報記録担体に情報を記録および／または再生する装置であって、

第 1 波長の書き込み光を前記光情報記録担体の前記少なくとも 1 つの記録層に集光し、それによって、前記少なくとも 1 つの記録層に局所的に多光子吸収を起こさせる工程を含む記録工程および／または

- 5 第 2 波長の読み出し光を前記光情報記録担体の前記少なくとも 1 つの記録層に集光し、反射光を検出する再生工程
を実行する装置。

- 10 1 5 . 前記第 2 波長は前記第 1 波長の約 $1/2$ である、請求項
1 4 に記載の装置。

- 1 6 . 前記書き込み光の 1 発光時間長は 1 5 ピコ秒以上 1 5 ナノ秒以下である、請求項 1 4 または 1 5 に記載の装置。

図 1

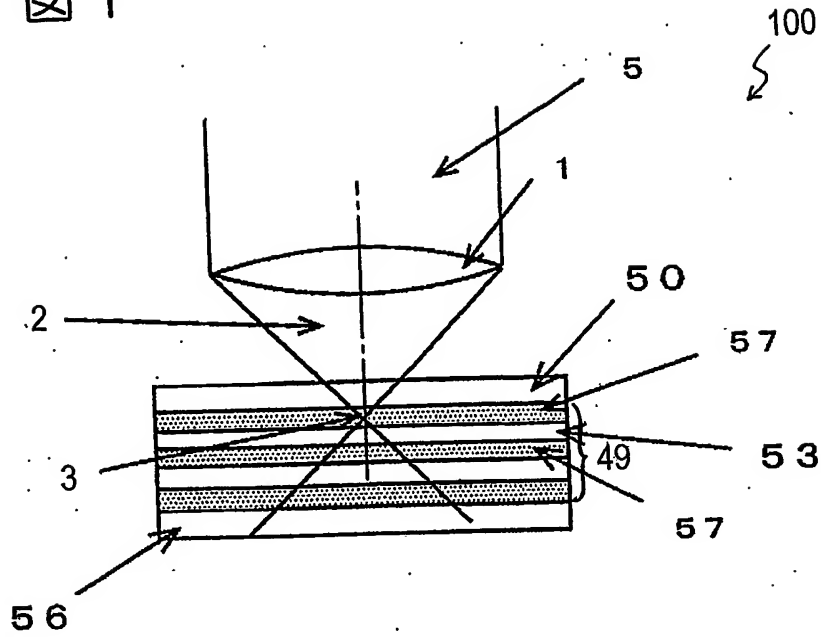


図 2

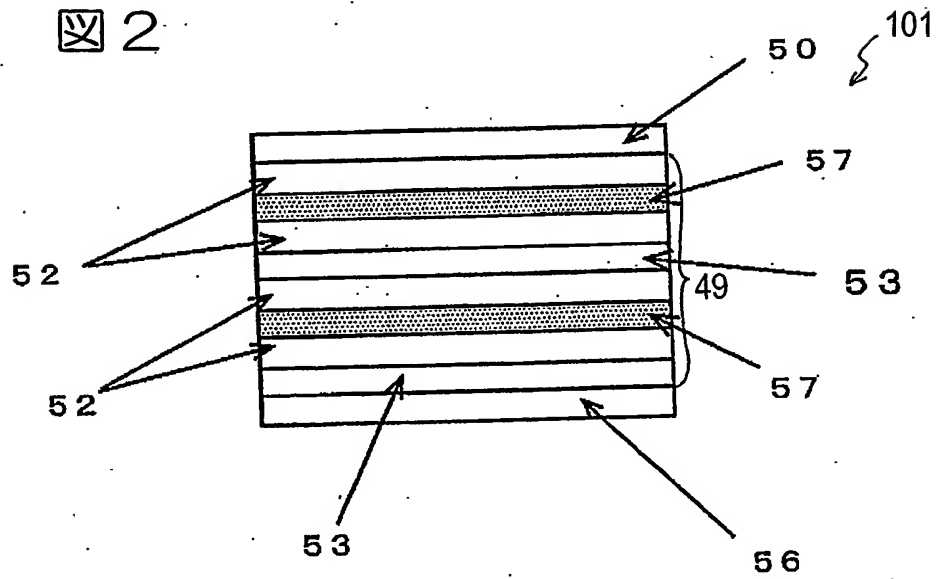


図 3

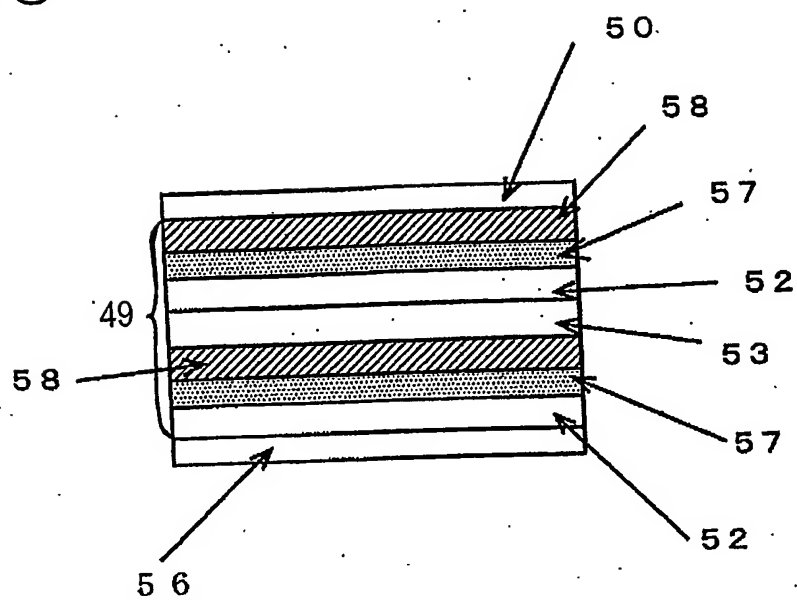


図 4

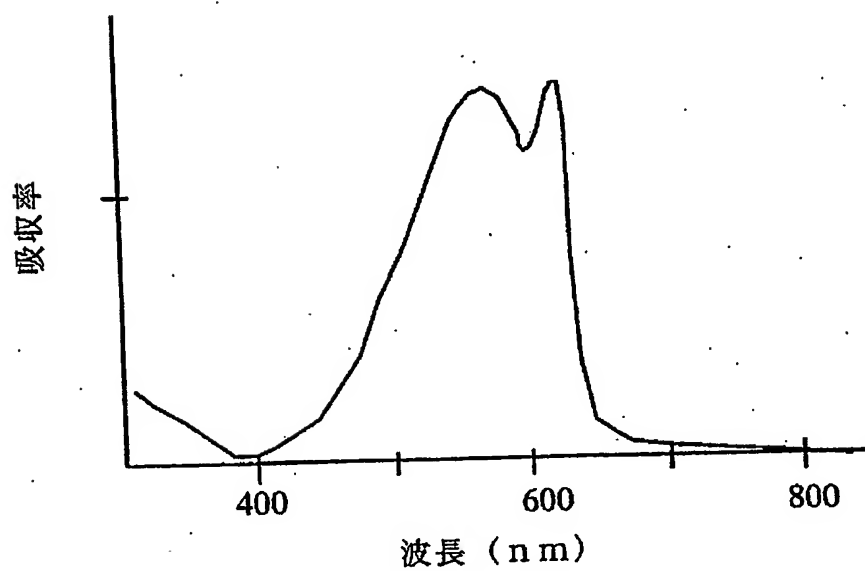


図 5

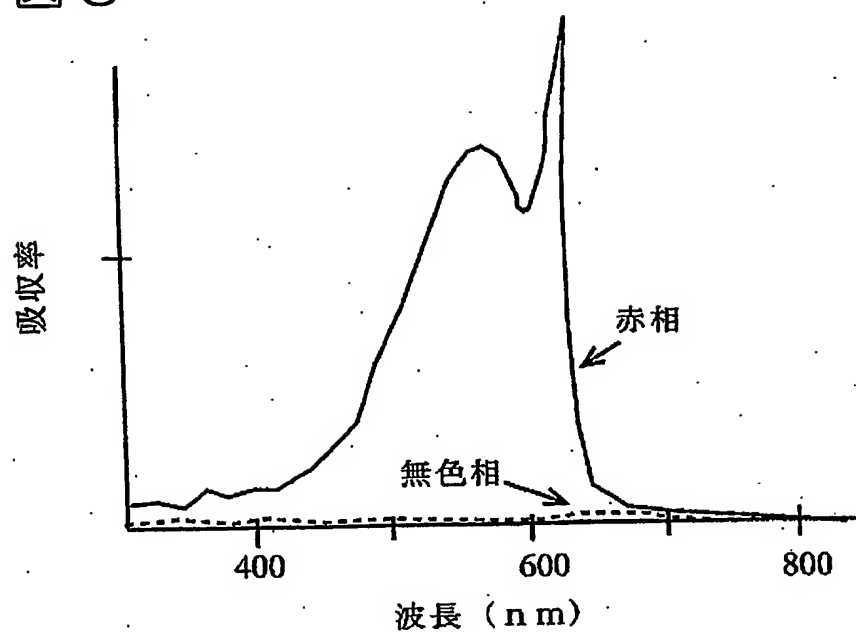


図 6

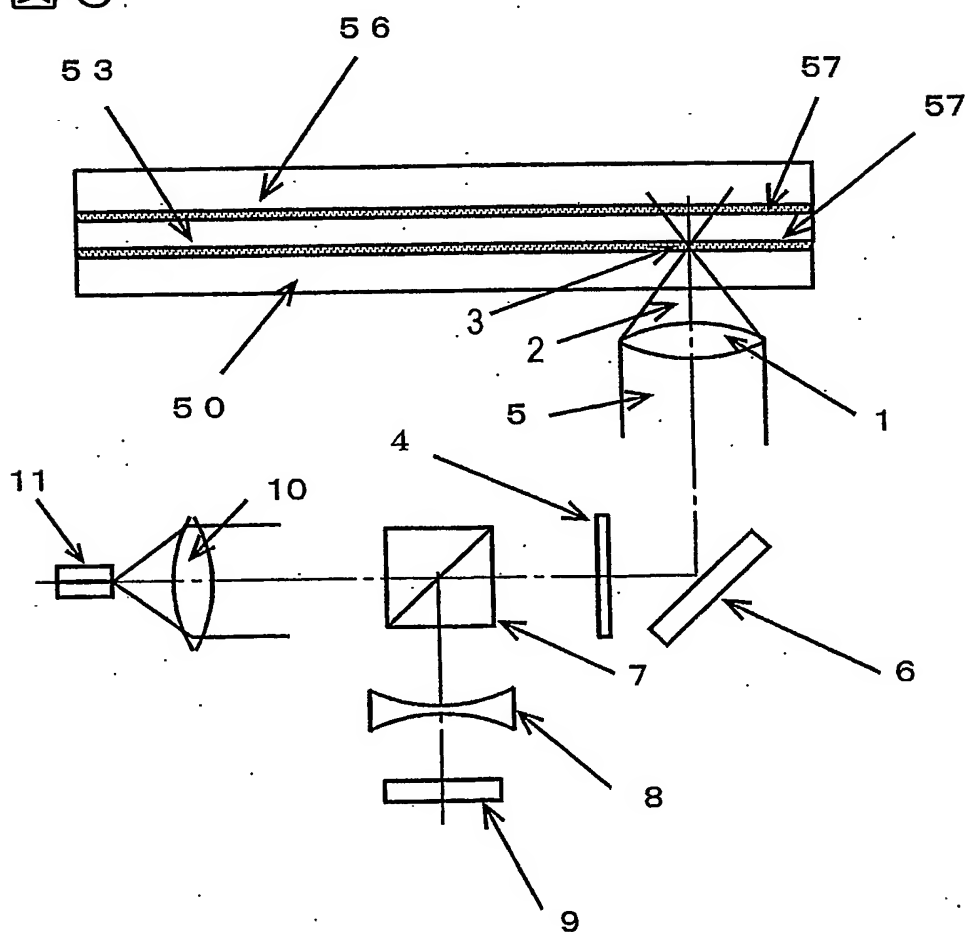


図 7

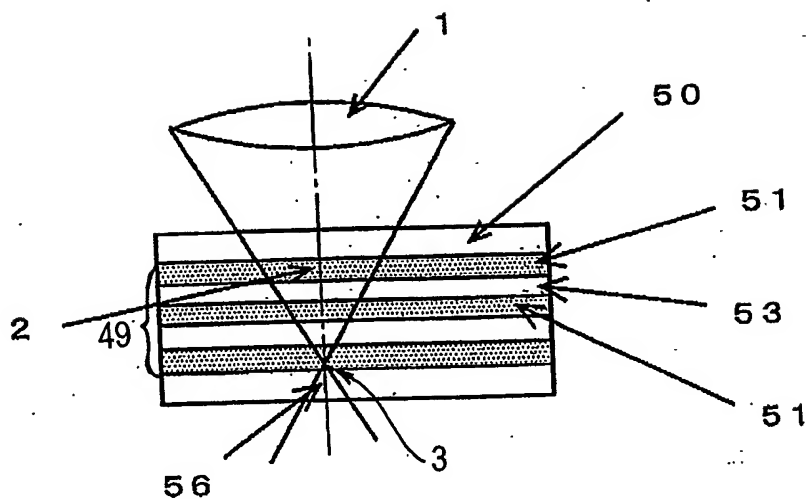
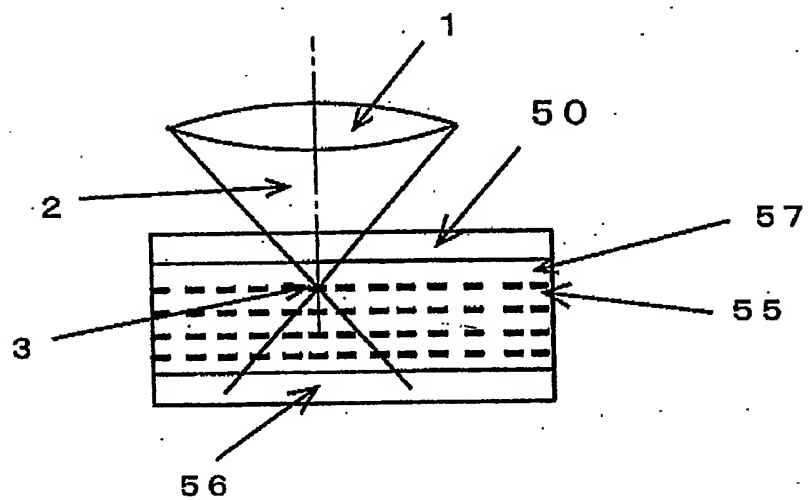


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/11220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/26, G11B7/24, G11B7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41M5/26, G11B7/24, G11B7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-138236 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 25 June, 1986 (25.06.86), Full text (Family: none)	1, 7-16 2
X Y	JP 61-203448 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 09 September, 1986 (09.09.86), Full text (Family: none)	1, 7-16 2
X Y	US 4460665 A (Ricoh Co., Ltd.), 17 July, 1984 (17.07.84), Full text & JP 58-112790 A	1, 7-16 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2003 (02.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PO 03/11220

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 58-163695 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 September, 1983 (28.09.83), Full text (Family: none)	1, 7-16 2
Y X	JP 59-82342 U (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 04 June, 1984 (04.06.84), Full text (Family: none)	2, 4 3, 5-16
Y X	JP 2-96942 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 09 April, 1990 (09.04.90), Full text (Family: none)	2, 4 3, 5-16
Y	EP 130755 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 September, 1985 (01.09.85), Full text & US 4659588 A & JP 60-9870 A	4
Y	EP 142968 A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 May, 1985 (29.05.85), Full text & JP 60-112490 A	4
Y	EP 188100 A2 (Kuraray Co., Ltd.), 23 July, 1988 (23.07.88), Full text & US 4786538 A & JP 61-141591 A	4
Y	US 3971874 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 July, 1976 (27.07.76), Full text & JP 50-46317 A	4
Y	JP 60-127242 A (Shingijutsu Kaihatsu Jigyodan), 06 July, 1985 (06.07.85), Full text (Family: none)	4
Y	JP 62-256243 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 07 November, 1987 (07.11.87), Full text (Family: none)	4
Y	EP 243958 A2 (NEC Corp.), 04 November, 1987 (04.11.87), Full text & US 4839208 A & JP 63-14336 A	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

JP03/11220

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-159840 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 June, 1989 (22.06.89), Full text (Family: none)	5, 6
A	JP 2000-118135 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Full text (Family: none)	5, 6
A	JP 1-115685 A (Toray Industries, Inc.), 08 May, 1989 (08.05.89), Full text (Family: none)	5, 6
A	JP 3-69041 A (Hitachi, Ltd.), 25 March, 1991 (25.03.91), Full text (Family: none)	9, 13-16
A	JP 3-35428 A (Toshiba Corp.), 15 February, 1991 (15.02.91), Full text (Family: none)	9, 13-16
A	US 5272667 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Full text & JP 3-296922 A	9, 13-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/JPO3/11220

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(see extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

1. Claims 1 and 2 involve the inventions relating to an optical information recording substrate comprising a recording layer containing polydiacetylene or merocyanine and being amorphous.

2. Claims 3-6 involve the inventions relating to an optical information recording substrate comprising a recording layer containing at least one kind of compound selected from a group consisting of tellurium oxide, zinc oxide and zinc sulfide and being amorphous.

3. Claim 13 involves the invention relating to a method comprising the recording process including the step of condensing a first-wavelength writing light to cause multi-photon absorption, and the reproducing process of condensing a second-wavelength reading light to detect a reflection light.

4. Claims 14-16 involve the inventions relating to a device for performing the recording process including the step of condensing a first-wavelength writing light to cause multi-photon absorption, and the reproducing process of condensing a second-wavelength reading light to detect a reflection light.

The optical information recording substrate comprising a recording layer containing polydiacetylene or merocyanine and being amorphous in the above 1. is a known one as evidenced by WO 97/23354 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), JP 11-348424 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.) and JP 2001-47740 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), therefore it cannot be considered to be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2.

Accordingly, the above groups of inventions are not so linked as to involve special technical features and fulfill the requirement of unity of invention.

(Other opinions)

(i) Although claims 7-10 specify that a recording layer causes multi-photon absorption, has a specific third-order non-linear constant, has a specific reflection condition and the like, these show only the characteristics intrinsically possessed by the recording layer and no new technical feature is added to the optical recording substrate in any one of claims 1-6.

(ii) Since claims 11 and 12 add to the group of inventions 1 and 2 known technologies of providing a separation layer to form a plurality of recording layers and defining the recording layer as multiple layers, no novel technical feature is added.

(iii) Claim 13 relates to "a recording and/or reproducing method", and, in the case of "or", that is, a recording method only or a reproducing method only is considered to be no different from a conventional technology. Or, what is described in claim 13 is defective.

(iv) Claims 14-16 do not provide a technology different from conventional one due to the same reason as with claim 13, and are found to be defective in description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/26, G11B7/24, G11B7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/26, G11B7/24, G11B7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 61-138236 A (工業技術院長) 1986. 06. 25, 全文 (ファミリーなし)	1, 7-16 2
X Y	JP 61-203448 A (三菱油化株式会社) 1986. 09. 09, 全文 (ファミリーなし)	1, 7-16 2
X Y	US 4460665 A (Ricoh Co., Ltd.,) 1984. 07. 17, 全文 & JP 58-112790 A	1, 7-16 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 12. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美

2H 3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 58-163695 A (工業技術院長) 1983. 09. 28, 全文 (ファミリーなし)	1, 7-16 2
Y X	JP 59-82342 U (沖電気工業株式会社) 1984. 06. 04, 全文 (ファミリーなし)	2, 4 3, 5-16
Y X	JP 2-96942 A (太陽誘電株式会社) 1990. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	2, 4 3, 5-16
Y	EP 130755 A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,) 1985. 09. 01 全文 & US 4659588 A & JP 60-9870A	4
Y	EP 142968 A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,) 1985. 05. 29 全文 & JP 60-112490 A	4
Y	EP 188100A2 (Kuraray Co., Ltd.,) 1988. 07. 23 全文 & US 4786538A & JP 61-141591 A	4
Y	US 3971874 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,) 1976. 07. 27 全文 & JP 50-46317 A	4
Y	JP 60-127242 A (新技術開発事業団) 1985. 07. 06 全文 (ファミリーなし)	4
Y	JP 62-256243 A (日本ビクター株式会社) 1987. 11. 07 全文 (ファミリーなし)	4
Y	EP 243958 A2 (NEC CORPORATION) 1987. 11. 04 全文 & US 4839208 A & JP 63-14336 A	4
A	JP 1-159840 A (松下電器産業株式会社) 1989. 06. 22 全文 (ファミリーなし)	5, 6
A	JP 2000-118135 A (株式会社リコー) 2000. 04. 25 全文 (ファミリーなし)	5, 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 1-115685 A (東レ株式会社) 1989. 05. 08 全文 (ファミリーなし)	5, 6
A	J P 3-69041 A (株式会社日立製作所) 1991. 03. 25 全文 (ファミリーなし)	9, 13-16
A	J P 3-35428 A (株式会社東芝) 1991. 02. 15 全文 (ファミリーなし)	9, 13-16
A	US 5272667 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,) 1993. 12. 21 全文 & J P 3-296922 A	9, 13-16

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

〈第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見〉

1. 請求の範囲1及び2は、記録層がポリジアセチレンまたはメロシアニンを含み、かつアモルファスである光情報記録担体に関する発明である。
2. 請求の範囲3－6は、記録層が酸化テルル、酸化亜鉛および硫化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含み、かつアモルファスである光情報記録担体に関する発明である。
3. 請求の範囲13は、第1波長の書き込み光を集光し、多光子吸収を起こさせる工程を含む記録工程、第2波長の読み出し光を集光し、反射光を検出する再生工程を包含する方法に関する発明である。
4. 請求の範囲14－16は、第1波長の書き込み光を集光し、多光子吸収を起こさせる工程を含む記録工程、第2波長の読み出し光を集光し、反射光を検出する再生工程を実行する装置に関する発明である。

上記1.における記録層がポリジアセチレンまたはメロシアニンを含み、かつアモルファスである光情報記録担体は、WO 97/23354 A1（東洋インキ製造株式会社）、JP 11-348424 A（東洋インキ製造株式会社）及びJP 2001-47740 A（旭電化工業株式会社）に見られるように既知の光情報記録担体であるから、PCT規則13.2の意味における特別な技術的特徴と認めることはできない。

したがって、上記発明群は、特別な技術的特徴を含む技術的な関係を有しておらず、単一性を満足する関係であるとはいえない。

〈その他の意見〉

(i) 請求の範囲7－10では記録層が、多光子吸収を生じること、特定の3次非線形定数を有すること、及び特定の反射条件を有すること等を特定しているが、これらは記録層が元来有する特性を明示しているにすぎず、請求の範囲1－6のいずれかに記載の光情報記録担体に新たな技術的特徴は付加したものではないと認める。

(ii) 請求の範囲11及び12は、上記発明群1及び2に、分離層を設けて記録層を複数とすること、及び記録層を多層とすることといった周知技術を付加するものであるから、新規な技術的特徴を付加するものではないと認める。

(iii) 請求の範囲13は「記録および／または再生する方法」であるが、「または」の場合、すなわち、記録のみする方法または再生のみする方法は、従来技術との差異はないものと認める。または、請求の範囲13の記載に不備があるものと認める。

(iv) 請求の範囲14－16は、請求の範囲13と同様の理由により、従来技術との差異はなく、またはその記載に不備があるものと認める。